

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

=> s de2804155/pn  
L1 1 DE2804155/PN

=> d ab DE2804155/PN

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AB DE 2804155 A UPAB: 19930901

(AS) Cu- and Au-activated Zn sulphide phosphor has the formula  $\text{ZnS:Cu}_1\text{Au}_m\text{Al}_n$  (in which  $1=0.003-0.03$ , pref.  $0.01-0.018$  wt.%,  $m$  beta  $0.01-0.2$ , pref.  $0.015-0.08$  wt.% and  $n=0.0025-0.04$  wt.% w.r.t. ZnS), the light emitted by the phosphor having a colour with CIE colour coordinates in the range  $x = 0.310-0.350$  and  $y=0.560-0.600$ . The phosphor crystallites contain no deposited or otherwise free sulphides of Cu and Au.

Green-emitting phosphors are esp. useful for the screens of colour television tubes. Environmental pollution by Cd is avoided, and the phosphors also have a high emission efficiency.

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 2:

COSK 111/56

9K 11/30

9K 11/30 14

Vorlage	Ablage	81527N
Hauptform		
Eing.: 14. JULI 2000		
PA. Dr. Peter Fiebling		
Bearb.	Vorgelegt	

Ausprüche 1, 3, 5-7, 11, 18

11

# Offenlegungsschrift 28 04 155

21

Aktenzeichen: P 28 04 155.6-41

22

Anmeldetag: 31. 1. 78

43

Offenlegungstag: 3. 8. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

31. 1. 77 Japan 8748-77

54

Bezeichnung: Zinksulfid-Leuchtstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

71

Anmelder: Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki, Kanagawa (Japan)

74

Vertreter: Henkel, G., Dr.phil.; Kern, R. M., Dipl.-Ing.; Feiler, L., Dr.rer.nat.;  
Hänzel, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder: Oikawa, Mitsuhiro, Kawasaki; Matsuura, Susumu, Yokohama (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 28 04 155 A 1

DE 28 04 155 A 1

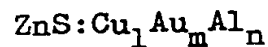
Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.  
Kawasaki-shi, Japan

Möhlstraße 37  
D-8000 München 80  
Tel.: 089/982085-87  
Telex: 0529802 hnkld  
Telegramme: ellipsoid

52P824-3

Patentansprüche

1. Mit Kupfer und Gold gemeinsam aktivierter Zinksulfid-Leuchtstoff der allgemeinen Formel



in welcher

- 
- l eine Zahl entsprechend der Kupfermenge von 0,003 bis 0,03 Gew.-%, bezogen auf ZnS,
- m eine Zahl entsprechend der Goldmenge von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf ZnS, und
- n eine Zahl entsprechend der Aluminiummenge von 0,0025 bis 0,04 Gew.-%, bezogen auf ZnS

bedeuten, wobei das/vom Leuchtstoff emittierte Licht einen Farbton in einem Bereich von  $x=0,310$  bis  $0,350$  und

y=0,560 bis 0,600 nach CIE-Farbtonkoordinaten besitzt und wobei die Kristallite des Leuchtstoffs keine ausgeschiedenen oder abgesonderten freien Sulfide von Kupfer und Gold aufweisen.

2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupfermenge (1), bezogen auf Zinksulfid, 0,01 bis 0,018 Gew.-% beträgt.
  3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Goldmenge (m), bezogen auf Zinksulfid, 0,015 bis 0,08 Gew.-% beträgt.
  4. Verfahren zur Herstellung eines mit Kupfer und Gold gemeinsam aktivierten Zinksulfid-Leuchtstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß einem pulverförmigen Ausgangsmaterial für den Leuchtstoff aus Zinksulfid und Aktivatorverbindungen als Aluminiumionenquelle Aluminiumfluorid und als Flußverbindung Ammoniumjodid zugesetzt werden und daß das so erhaltene Gemisch in einer reduzierenden Schwefelatmosphäre unter Ausschaltung etwaiger ausgeschiedener oder ausgesonderter Sulfide von Kupfer und Gold gebrannt wird.
- 
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Aluminiumfluorid in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das pulverförmige Leuchtstoffausgangsmaterial, zugegeben wird.
  6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Ammoniumjodid in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das pulverförmige Leuchtstoffausgangsmaterial, zugegeben wird.

Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.  
Kawasaki-shi, Japan

Zinksulfid-Leuchtstoff und Verfahren  
zu seiner Herstellung

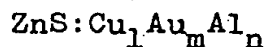
Die Erfindung betrifft einen Grünlicht emittierenden Leuchtstoff, insbesondere für den Leuchtschirm einer Farbfernsehkathodenstrahlröhre.

Bisher wurden mit Kupfer aktivierte Zink-Kadmiumsulfid-Leuchtstoffe ( $\text{CdZnS:Cu}$ ) als Grünlicht emittierende Leuchtstoffe für den angegebenen Zweck verwendet, doch werden derartige Leuchtstoffe wegen der durch Kadmium verursachten Umweltverschmutzung derzeit praktisch nicht mehr angewandt. Derzeit werden als Ersatz mit Kupfer aktivierte Zinksulfid-Leuchtstoffe ( $\text{ZnS:Cu}$ ) als Grünlicht emittierende Leuchtstoffe für Leuchtschirme verwendet. Die Verteilung des Emissionsspektrums des  $\text{ZnS:Cu}$ -Leuchtstoffs ist jedoch nicht frei steuerbar, und sein Farbton weicht gegenüber demjenigen des  $\text{CdZnS:Cu}$ -Leuchtstoffs mehr zu einem blaugrünen Farbton ab. Infolgedessen besitzen Kathodenstrahlröhren, die mit einem Leuchtschirm mit einem derartigen Leuchtstoff ausgestattet sind, den Nachteil, daß sie für die Erregung im Vergleich zu den genannten, mit Kupfer aktivierten Zink-Kadmiumsulfid-Leuchtstoffen einen erheblich höheren Strom der Elektronenstrahlen benötigen, wenn ein nicht-chromatisches Bild derselben Helligkeit auf dem Leuchtschirm wiedergegeben werden soll.

Aufgabe der Erfindung ist damit die Schaffung eines neuen Leuchtstoffs, der Grünlicht mit einem Farbton ähnlich demjenigen bei den bisherigen, mit Kupfer aktivierten Zinkkadmiumsulfid-Leuchtstoffen emittiert und einen hohen Emissionswirkungsgrad bei Erregung durch Kathodenstrahlen besitzt. Zudem bezweckt die Erfindung die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung eines solchen Leuchtstoffs.

Diese Aufgabe wird durch die in den beigefügten Patentansprüchen aufgeführten Merkmale und Maßnahmen gelöst.

Die chemische Zusammensetzung des mit Kupfer und Gold gemeinsam aktivierten Zinksulfid-Leuchtstoffs gemäß der Erfindung läßt sich durch die allgemeine chemische Formel



ausdrücken, in welcher

- l eine Zahl entsprechend der Kupfermenge von 0,003 bis 0,03 Gew.-%, bezogen auf ZnS,
- m eine Zahl entsprechend der Goldmenge von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf ZnS, und
- n eine Zahl entsprechend der Aluminiummenge von 0,0025 bis 0,04 Gew.-%, bezogen auf ZnS,

bedeuten.

Die Emission des Leuchtstoffs besitzt eine charakteristische Chromatizität bzw. einen Farbton im Bereich von  $x=0,310$  bis  $0,350$  und  $y=0,560$  bis  $0,600$  auf CIE-Farbtonkoordinaten, und

die Leuchtstoffkristallite zeigen keine Ausscheidung oder Absonderung von freien Sulfiden von Kupfer und Gold.

Im folgenden sind bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der beigefügten Zeichnung näher erläutert.  
Es zeigen:

Fig. 1 eine graphische Darstellung der spektralen Reflexionsgrade der grünemittierenden Leuchtstoffe und

Fig. 2 eine graphische Darstellung der relativen spektralen Energieverteilungen der Emission der grünemittierenden Leuchtstoffe bei Anregung durch Kathodenstrahlen.

Der mit Kupfer und Gold gemeinsam aktivierte (co-activated) Zinksulfid-Leuchtstoff wird nach einem neuartigen Verfahren hergestellt, mit dem die Leuchtstoffkristallite effektiv mit den Aktivatoren bzw. speziell mit dem Goldaktivator imprägniert werden können. Die Emission der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe ist bezüglich des Farbtons nahezu identisch mit derjenigen von kupferaktivierten Zinkkadmium-Leuchtstoffen, weil der Goldaktivator gleichmäßig durch die Phosphorkristallite hindurch verteilt ist, ohne daß dabei eine Ausscheidung (segragation) der freien Sulfide an der Oberfläche auftritt.

---

Kupferaktivierte Zinksulfid-Leuchtstoffe werden üblicherweise durch Zugabe eines Halogenids, insbesondere eines Chlorids, eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls als Flußverbindung (flux compound) zum Zinksulfid zusammen mit dem Aktivator und einer Aluminiumverbindung, wie Aluminiumnitrat, als Quelle für Aluminiumionen, gefolgt von einem Brennen bei einer Temperatur von 900 bis 1000°C in einer



reduzierenden Schwefelatmosphäre hergestellt. Mit diesem Verfahren werden jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse bezüglich der Herstellung eines mit Kupfer und Gold gemeinsam aktivierten Zinksulfid-Leuchtstoffs erzielt, weil nämlich vornehmlich der Kupferaktivator allein in die Leuchtstoffkristallite eindringt, während das Eindringen bzw. die Penetration des Goldaktivators mit größerem Ionenradius in die Kristallite außerordentlich schwierig ist. Infolgedessen bildet sich auf der Oberfläche der Leuchtstoffkristallite eine Ausscheidung von freiem Goldsulfid. Der nach dem genannten Verfahren hergestellte Leuchtstoff ist grau verfärbt, und er besitzt einen geringen Emissionswirkungsgrad, wobei die Emission einen Farbton im Blaugrünbereich besitzt, ähnlich wie die bisherigen kupferaktivierten Zinksulfid-Leuchtstoffe.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein mit Kupfer und Gold gemeinsam aktivierter Zinksulfid-Leuchtstoff hergestellt werden, bei dem Aluminiumfluorid als Quelle bzw. Lieferant für Aluminiumionen und Ammoniumjodid als Flußverbindung eingesetzt werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Gemisch aus pulverförmigen Ausgangsstoffen des Leuchtstoffs in Form von Zinksulfid und Aktivatorverbindungen,

wie Chlorogoldsäure und Kupfersulfat, durch Vermischen mit 0,1 bis 1,0 Gew.-% Aluminiumfluorid und 0,1 bis 1,0 Gew.-% Ammoniumjodid, jeweils auf das Gewicht des Ausgangsmaterials bezogen, zubereitet, worauf das so gebildete Gemisch in einer reduzierenden Schwefelatmosphäre gebrannt wird. Die angegebenen Mengen von Aluminiumfluorid und Ammoniumjodid sind nicht einschränkend zu verstehen, vielmehr werden die angegebenen Bereiche für die Erzielung einer homogenen Verteilung der Kupfer- und Goldaktivatoren in den Leuchtstoffkristalliten bevorzugt. Es ist zu beachten, daß die genannte

Menge an Aluminiumfluorid, auf der Basis von ZnS berechnet, 0,032 bis 0,32 Gew.-% entspricht. Die in den endgültigen Leuchtstoffkristalliten verteilte Aluminiummenge hängt jedoch von den Mengen der Kupfer- und Goldaktivatoren ab, weshalb die Menge des in die Leuchtstoffkristalliten eingedrungenen Aluminiums, bezogen auf Zinksulfid, bei nur 0,0025 bis 0,04 Gew.-% liegt.

Nicht nur der Kupfer-, sondern auch der Goldaktivator kann beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren leicht in die Leuchtstoffkristallite eindringen, wobei ein mit Kupfer und Gold gemeinsam aktivierter Zinksulfid-Leuchtstoff als blaß gelbgrünes kristallines Pulver erhalten wird.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse mit Zinksulfid-Leuchtstoffen mit unterschiedlichen Mengen an Kupfer- und Goldaktivator anhand eines nach den CIE-Farbtonkoordinaten durchgeführten Vergleichs der relativen Helligkeit der Leuchtstoffe bei Anregung mit Kathodenstrahlen von 10 kV und  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  sowie der relativen Helligkeit der nicht-chromatischen Bilder auf 457 mm-Kathodenstrahlröhren von Farbfernsehempfängern, mit einem konstanten Strom von Elektronenstrahlen angeregt, angegeben. Die in der Tabelle aufgeführten Werte der relativen Helligkeit sind in Prozenten unter Heranziehung der Helligkeit eines bisherigen, kupferaktivierten Zinksulfid-Leuchtstoffs (ZnS:Cu) als (Vergleichs-)Basis angegeben.

Tabelle 1 - Beziehungen zwischen Aktivator-  
konzentration und Eigenschaften  
des Leuchtstoffs

Cu-Gehalt (Gew.-%)	Au-Gehalt (Gew.-%)	CIE-Farbtone- koordinaten		Relative Helligkeit bei Anregung mit Kathodenstrahlen (10 kV, 1 $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Relative Helligkeit von nicht- chromatischen Bildern auf 457 mm-Kathodenstrahl- röhre
		x	y		
0,0011	0,0049	0,275	0,585	84	88
0,0029	0,0049	0,277	0,592	90	
0,0048	0,0048	0,282	0,591	97	
0,0098	0,0050	0,284	0,606	99	98
0,030	0,0049	0,286	0,611	93	
0,051	0,0049	0,282	0,599	86	
0,0010	0,010	0,277	0,581	85	
0,0029	0,0098	0,274	0,601	92	99
0,0048	0,0098	0,289	0,596	96	103
0,0099	0,010	0,297	0,595	96	105
0,016	0,010	0,310	0,598	97	107
0,029	0,0099	0,287	0,598	94	101
0,048	0,010	0,278	0,604	85	
0,0010	0,051	0,364	0,568	84	98
0,0031	0,051	0,344	0,574	90	101
0,0047	0,049	0,341	0,577	97	109
0,0098	0,049	0,338	0,582	98	110
0,029	0,048	0,312	0,588	93	104
0,049	0,050	0,294	0,594	86	94
0,0009	0,080	0,368	0,558	83	96
0,0029	0,081	0,350	0,571	90	102
0,0050	0,083	0,342	0,574	93	106
0,0098	0,080	0,335	0,578	95	107
0,029	0,083	0,316	0,589	89	100
0,049	0,082	0,302	0,588	82	92

0,0011	0,12	0,366	0,551	80	
0,0030	0,12	0,361	0,558	86	101
0,0051	0,12	0,342	0,573	90	106
0,0098	0,11	0,325	0,581	89	104
0,031	0,12	0,304	0,587	85	99
0,048	0,12	0,299	0,591	81	
0,0011	0,15	0,371	0,546	75	
0,0031	0,14	0,360	0,556	80	
0,0049	0,14	0,351	0,572	85	104
0,0099	0,14	0,337	0,577	86	102
0,029	0,15	0,321	0,580	84	100
0,048	0,14	0,312	0,581	80	94
0,0010	0,20	0,363	0,543	75	
0,0031	0,20	0,358	0,557	80	98
0,0050	0,19	0,355	0,554	84	102
0,0099	0,20	0,344	0,569	84	101
0,028	0,19	0,332	0,573	82	99
0,049	0,19	0,316	0,579	78	
0,0009	0,25	0,370	0,549	78	
0,0030	0,25	0,363	0,550	82	
0,0049	0,24	0,361	0,554	84	95
0,0099	0,25	0,342	0,558	82	
0,030	0,24	0,334	0,570	80	93
0,048	0,25	0,301	0,581	75	87
0,015	0	0,285	0,612	100	100

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, daß der Gehalt an Kupferaktivator bei 0,003 bis 0,03 Gew.-% und derjenige des Goldaktivators im Bereich von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf ZnS, liegen sollte, um einen Leuchtstoff zu erhalten, der einen ähnlichen Farbton der Emission besitzt wie der Farbton von CdZnS:Cu-Leuchtstoff, d.h. einen Farbton mit  $x=0,310$  bis  $0,350$  und  $y=0,560$  bis  $0,600$  auf den CIE-Farbtonkoordinaten, und der eine Helligkeit der nicht-chromatischen Bilder auf einer Kathodenstrahlröhre gewährleistet, die nicht geringer ist als die mit einem ZnS:Cu-Leuchtstoff erzielte Helligkeit. Der bevorzugte Bereich des Gehalts an Kupferaktivator liegt bei 0,01 bis 0,18 Gew.-% und derjenige des Goldaktivators bei 0,015 bis 0,08 Gew.-%.

Im folgenden sind die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe und das Verfahren zu ihrer Herstellung anhand von Beispielen erläutert.

#### Beispiel 1

Es wurde ein pastenförmiges Gemisch mit 100 g Zinksulfid unter Zugabe einer wässrigen Lösung zubereitet, die durch Auflösen von 0,104 g Chlorogoldsäure ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), entsprechend 0,049 Gew.-% Gold bezogen auf Zinksulfid, 0,039 g Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), entsprechend 0,0098 Gew.-%

Kupfer bezogen auf Zinksulfid, und 0,5 g Ammoniumjodid ( $\text{NH}_4\text{I}$ ) in destilliertem Wasser erhalten wurde, gefolgt von einer Einstellung der Konsistenz mittels eines weiteren Anteils an destilliertem Wasser. Das pastenförmige Gemisch wurde 12 Stunden lang bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet und gleichmäßig mit 0,2 g Aluminiumfluoridpulver vermischt. Das so erhaltene pulverförmige Gemisch wurde in einen Quarztiegel eingefüllt und 80 min lang bei  $980^\circ\text{C}$  in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre gebrannt und anschließend auf Raumtemperatur

abgekühlt.

Das dabei erhaltene Produkt war ein mit Kupfer und Gold gemeinsam aktivierter Zinksulfid-Leuchtstoff von blaß gelbgrüner Farbe.

Der Leuchtstoff wurde einer Bestimmung der spektralen Reflexionsgrade und einer chemischen Analyse unterworfen, um das Fehlen von freiem Kupfer- und/oder Goldsulfid auf den Oberflächen der Leuchtstoffkristallite zu bestätigen. Die Kurve 1 von Fig. 1 gibt den spektralen Reflexionsgrad des pulverförmigen Leuchtstoffs an, während Kurve 2 den spektralen Reflexionsgrad eines herkömmlichen, kupferaktivierten Zinksulfid-Leuchtstoffs ( $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ) als Vergleich zeigt. Die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs bezüglich des spektralen Reflexionsgrads geht aus diesen Daten eindeutig hervor.

Die chemische Analyse der Leuchtstoffe wurde wie folgt durchgeführt:

Der Leuchtstoff wurde in 3 N wässriger Chlorwasserstoffs- bzw. Salzsäure bei  $50^{\circ}\text{C}$  teilweise aufgelöst, und der Rückstand des Leuchtstoffs wurde nacheinander mit Wasser und einer 3 %-igen wässrigen Kaliumcyanidlösung gewaschen. Kupfer- und Goldsulfid, sofern sie sich auf der Oberfläche abgesetzt haben, können auf diese Weise sicher von der Oberfläche der Leuchtstoffkristallite abgelöst werden. Der Rückstand wurde zweimal mit Wasser gewaschen, worauf die im Leuchtstoff enthaltenen Aktivatormengen bestimmt wurden. Die Daten nach Tabelle 2 veranschaulichen die Beziehung zwischen den Fraktionen des gelösten Leuchtstoffs und der Auswertung der pulverigen Kristallite als Rückstand anhand einer Reihe von Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an gelöstem

Leuchtstoff.

Tabelle 2 - Verteilung der Aktivatoren in den  
Leuchtstoffkristalliten

Fraktion der gelösten Kristallite (%)	Auswertung der Aktivatoren in den Rückstandskristalliten (Gew.-%)		
	Cu	Au	Al
0	0,0098	0,049	0,012
22	0,0097	0,049	0,010
49	0,0098	0,047	0,0099
64	0,0099	0,047	0,010
71	0,0097	0,048	0,009

Die Versuchsergebnisse gemäß Tabelle 2 sind ein Maßstab für die Verteilung der Aktivatoren in den Leuchtstoffkristalliten, einschließlich der Oberflächenschicht. Die Daten gemäß Tabelle 2 belegen die Gleichmäßigkeit der Verteilung der Aktivatoren durch die Leuchtstoffkristallite hindurch sowie die fehlende Lokalisierung auf der Kristallitoberfläche, auch bei einem Vergleich zwischen den Zuständen vor und nach dem Auflösen in Salzsäure.

Es wurde hiermit sicher belegt, daß auf der Oberfläche des erfindungsgemäß hergestellten, mit Kupfer und Gold aktivierten Zinksulfid-Leuchtstoffs keine Ausscheidung oder Absonderung von freiem Gold oder Kupfer vorhanden ist.

Vergleichsbeispiel

Dieses Vergleichsbeispiel soll die Ergebnisse beim bis-

herigen Verfahren zur Herstellung eines mit Kupfer und Gold gemeinsam aktivierten Zinksulfid-Leuchtstoffs unter Verwendung einer gewöhnlichen Aluminium(ionen)quelle und einer gewöhnlichen Flußverbindung aufzeigen.

Es wurde ein pastenförmiges Gemisch mit 100 g Zinksulfid durch Zugabe einer wässrigen Lösung zubereitet, die durch Auflösen von 0,104 g Chlorogoldsäure ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), entsprechend 0,049 Gew.-% Gold bezogen auf Zinksulfid, 0,039 g Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), entsprechend 0,0098 Gew.-% Kupfer bezogen auf Zinksulfid, 0,167 g Aluminiumnitrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), entsprechend 0,012 Gew.-% Aluminium bezogen auf Zinksulfid, und 0,5 g Kaliumchlorid in destilliertem Wasser erhalten wurde. Anschließend wurde die Konsistenz mit einem weiteren Anteil an destilliertem Wasser eingestellt. Das pastenförmige Gemisch wurde 12 h lang bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet. Das getrocknete Gemisch wurde in ein Quarzschiffchen eingefüllt und 80 min lang bei  $960^\circ\text{C}$  in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre gebrannt. Das auf diese Weise erhaltene kristalline Pulver bestand aus einem Leuchtstoff grauer Färbung, was auf die Absetzung von freiem Goldsulfid auf der Oberfläche hinwies.

---

Der spektrale Reflexionsgrad des pulverförmigen Leuchtstoffs wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 ermittelt; die Ergebnisse sind als Kurve 3 in Fig. 1 eingezeichnet. Die Werte des spektralen Reflexionsgrads des Vergleichsleuchtstoffs sind wesentlich niedriger als beim erfindungsgemäßen Leuchtstoff; der deutliche Unterschied zwischen den beiden Leuchtstoffen ist überzeugend.

Der Vergleichsleuchtstoff wurde weiterhin der in Beispiel 1 beschriebenen chemischen Analyse unterworfen; die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.



Tabelle 3 - Aktivatorverteilung in den Kristalliten  
des Vergleichsleuchtstoffs

Fraktion der gelösten Kristallite ( % )	Auswertung der Aktivatoren in den Rückstandskristalliten (Gew.-%)		
	Cu	Au	Al
0	0,0098	0,048	0,011
25	0,0098	0,009	0,0054
51	0,0098	0,007	0,0052
62	0,0098	0,005	0,0049
75	0,0097	0,005	0,0048

Die Ergebnisse belegen deutlich, daß Gold kaum im Innenteil der Leuchtstoffkristallite eingebettet, sondern größtenteils nahe der Oberflächenschicht der Kristallite verteilt ist.

Die spektrale Energieverteilung der Emission des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs bei Anregung mit Kathodenstrahlen ist durch die Kurve 1 gemäß Fig. 2 veranschaulicht. Ebenso sind die spektralen Energieverteilungen des bisherigen ZnS:Cu-Leuchtstoffs, des Leuchtstoffs nach dem Vergleichsbeispiel und des bisherigen CdZnS:Cu-Leuchtstoffs in Fig. 2 zum Vergleich durch die Kurven 2, 3 bzw. 4 angegeben. Aus Fig. 2 geht hervor, daß der Farbton der Emission des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs nahezu demjenigen des bisherigen CdZnS:Cu-Leuchtstoffs entspricht, so daß er sich sehr vorteilhaft als grünemittierender Leuchtstoff für die Kathodenstrahlröhren von Farbfernsehempfängern eignet. Der nach dem Vergleichsbeispiel erhaltene Leuchtstoff zeigt dagegen

einen nach Blau hin abweichenden Farbton wie beim ZnS:Cu-Leuchtstoff, so daß er sich nicht zufriedenstellend als grünemittierender Leuchtstoff für denselben Zweck eignet.

Im Vergleich zu einer Farbfernseh-Kathodenstrahlröhre mit kupferaktiviertem Zinksulfid-Leuchtstoff als Grünemitter wird bei einer mit dem mit Kupfer und Gold gemeinsam aktivierten Zinksulfid-Leuchtstoff gemäß der Erfindung, einem silberaktivierten Zinksulfid-Leuchtstoff und einem europiumaktivierten Yttriumoxysulfid-Leuchtstoff als grün-, blau- bzw. rotemittierende Komponenten versehenen Kathodenstrahlröhre eine etwa 10 %-ige Verbesserung der nicht-chromatischen Helligkeit erzielt.

#### Beispiel 2

Es wurde ein pastenförmiges Gemisch mit 100 g Zinksulfid durch Zugabe einer wässrigen Lösung zubereitet, die durch Auflösen von 0,208 g Chlorogoldsäure ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 0,078 g Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) und 0,25 g Ammoniumjodid ( $\text{NH}_4\text{I}$ ) in destilliertem Wasser erhalten wurde. Anschließend wurde die Konsistenz des Gemisches mit weiterem destilliertem Wasser eingestellt. Das pastenförmige Gemisch wurde 12 h lang bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet und gleichmäßig mit 0,35 g Aluminiumfluoridpulver vermischt. Das auf diese Weise erhaltene pulverförmige Gemisch wurde in ein Quarzschiffchen eingegeben und 80 min lang bei  $960^\circ\text{C}$  in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre gebrannt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der auf diese Weise hergestellte Leuchtstoff wurde nach der Behandlung zum Abtragen der Oberflächenschicht der Kristallite mit destilliertem Wasser gewaschen und dann zur Abtrennung der gröberen Teilchen durch ein Sieb mit einer Maschenweite von ungefähr 0,047 mm (300 mesh) passiert. Der

dabei erhaltene pulverförmige Leuchtstoff war blaß gelblich; auf der Oberfläche der Kristallite konnte keine Ausscheidung oder Absonderung von freien Sulfiden festgestellt werden. Durch chemische Analyse wurde bestätigt, daß der Leuchtstoff in homogener Verteilung 0,098 Gew.-% Gold, 0,0196 Gew.-% Kupfer und 0,024 Gew.-% Aluminium, jeweils bezogen auf Zinksulfid, enthielt. Der spektrale Reflexionsgrad und die spektrale Energieverteilung der Emission des Leuchtstoffs stimmten mit Kurve 1 gemäß Fig. 1 bzw. Kurve 1 gemäß Fig. 2 überein. Weiterhin zeigte die Emission des Leuchtstoffs einen Farbton von  $x=0,315$  und  $y=0,582$ .

2804155

Number: 28 04 155  
Int. Cl.2: C 09 K 11/30  
Anmeldetag: 31. Januar 1978  
Offenlegungstag: 3. August 1978

FIG. 1

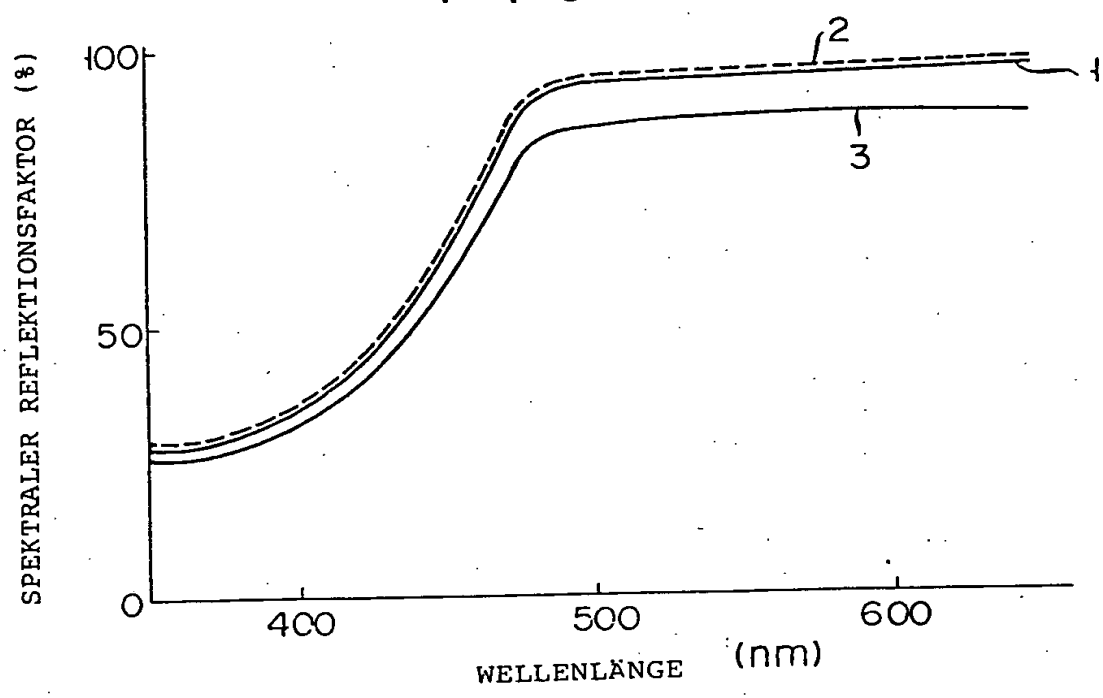
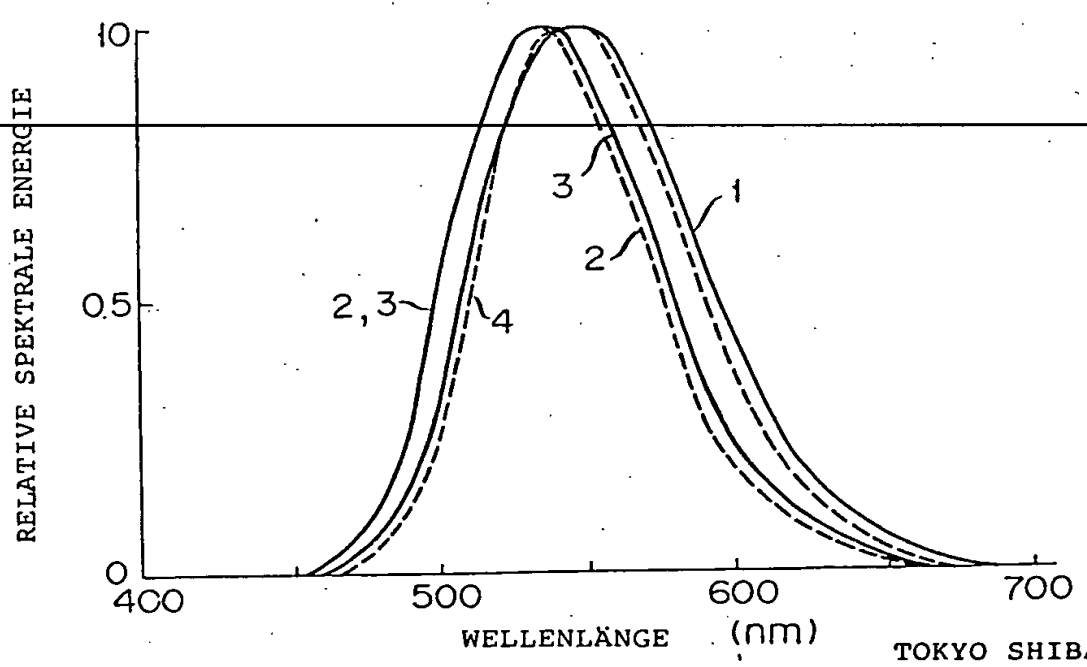


FIG. 2



TOKYO SHIBAURA  
ELECTRIC CO., LTD.  
Kawasaki, Japan

809831/0990